

(19) SU (11) 1 726 381 (13) A1

(51) MΠK

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ СССР

(21), (22) Заявка: 4775983, 23.10.1989

- (46) Дата публикации: 15.04.1992
- (56) Ссылки: Патент США № 3985856, кл. 423-43, 1976. Технологический регламент М-22-81. Производство меди сернокислой пятивод- ной. Михайловский завод химреактивов, 1981.
- (98) Адрес для переписки: 13 340096 ДОНЕЦК, БАКИНСКИХ КОМИССАРОВ 17A

- (71) Заявитель:
 ВСЕСОЮЗНЫЙ
 НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
 РЕАКТИВОВ И ХИМИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
 МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ
- (72) Изобретатель: БАТУРА ЗИНАИДА ЕВСЕЕВНА, КРЕЧМЕР ГРИГОРИЙ АБРАМОВИЧ, ЛУКЬЯНОВА ВАЛЕНТИНА ИВАНОВНА, ГОЛОДЕНКО МЕЛАНЬЯ ЕФИМОВНА13 340016 ÄÎſÅÖĒ, ÀĐÀĀĒĒÑĒÀß 4-3113 340066 ÄÎſÅÖĒ, ĒÎÌÑÎÌĒÜÑĒÈĒ ÏÐ.25/3-5313 340009 ÄÎſÅÖĒ, ÏÀĐÒĒÇÀſÑĒÈĒ ÏÐ.70-2613 340100 ÄÎſÅÖĒ, Á-Ð ØÅÂ×ÅſĒÎ 12-25

(54) Способ очистки сульфата меди



(19) SU (11) 1 726 381 (13) A1

(51) Int. Cl.

STATE COMMITTEE FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(71) Applicant: VSESOYUZNYJ NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKIJ INSTITUT REAKTIVOV I KHIMICHESKI CHISTYKH MATERIALOV DLYA ELEKTRONNOJ **TEKHNIKI**

 ∞

(72) Inventor: BATURA ZINAIDA EVSEEVNA, KRECHMER GRIGORIJ ABRAMOVICH, LUKYANOVA VALENTINA IVANOVNA, GOLODENKO MELANYA **EFIMOVNA**

(54) PROCEDURE FOR PURIFICATION OF COPPER SULFATE

(57)Изобретение относится к способам очистки сульфата меди от примесей и может применение химической промышленности при производстве меди сернокислой пятиводной реактивных квалификаций и в цветной металлургии при производстве технического медного купороса повышенной степени чистоты по примеси железа. Целью изобретения является потерь сульфата сниженив меди сокращение отходов производства при сохранении высокой степени очистки. Поставленная цель достигается тем, что в

предлагаемом включающем способе, обработку перекисью сульфата меди последующим водорода с введением комплексообразо- вателя, кристаллизацией и отделением продукта, качестве комплексообразователя используют нитрилотриметилфосфоновую кислоту (НТФ) последующим добавлением С активированного угля массовом В соотношении НТФ: активированный уголь 1:(1т2) и отделением осадка, а процесс комплексообразования ведут при рН 1,5-2,0. з.п.ф-лы, табл. .1

СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1726381 A1

(51)5 C 01 G 3/10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1 .

(21) 4775983/26

(22) 23.10.89

(46) 15.04.92. Бюл. № 14

(71) Всесоюзный научно-исследовательский институт реактивов и химически чистых материалов для электронной техники

(72) З.Е. Батура, Г.А. Кречмер, В.И. Лукьянова и М.Е. Голоденко

(53) 661:856.532(088.8)

(56) Патент США № 3985856,

кл. 423-43, 1976,

Технологический регламент М-22-81. Производство меди сернокислой пятиводной. Михайловский завод химреактивов, 1981.

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СУЛЬФАТА МЕДИ (57) Изобретение относится к способам очистки сульфата меди от примесей и может найти применение в химической промышленности при производстве меди сернокис-

лой пятиводной реактивных квалификаций и в цветной металлургии при производстве технического медного купороса повышенной стелени чистоты по примеси железа. Целью изобретения является снижение потерь сульфата меди и сокращение отходов производства при сохранении высокой степени очистки. Поставленная цель достигается тем, что в предлагаемом способе, включающем обработку сульфата меди перекисью водорода с последующим ввёдением комплексообразователя, кристаллизацией и отделением продукта, в качестве комплексообразователя используют нитрилотриметилфосфоновую кислоту (НТФ) с последующим добавлением активированного угля в массовом соотношении НТФ: активированный уголь = 1:(1-2) и отделением осадка, а процесс комплексообразования ведут при рН = 1,5-2,0, 1 з.п.ф-лы,

2

Изобретение относится к очистке сульфата меди от примеси железа и может найти применение в химической промышленности при производстве меди сернокислой пятиводной реактивных квалификаций и в цветной металлургии при производстве медного купороса повышенной степени чистоты по примеси железа.

Известно техническое решение, заключающееся в очистке сульфата меди от примеси двухвалентного железа путем окисления его в трехвалентное перекисью водорода с последующей обработкой комп-

лексообразователем — фтористым натрием — при 80°С, приводящей к переводу трехвалентного железа в растворимый комплекс гексафторферрат (III) натрия.

Несмотря на то, что известный способ очистки обеспечивает высокое качество продукта, он имеет существенные недостатки, связанные с накоплением примеси железа, а также натрия и фтора в маточном растворе. По этому методу при кристаллизации меди сернокислой 97—98% примеси железа остается в маточном растворе. Накопление железа в маточном растворе

5U iii 1726381 /

1726381

45165 C <u>01 G</u> 3<u>/10</u>

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЖОМИТАТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И СТКРЫТИЯМ ФРИТЕЙТ ФООР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

2 (21) 4775983/26 (22) 23.10.89 (46) 15.04.92, Бил. № 14 (71) Оссоложный каумпо-моследовательский институт ревктиева и химпиески чистых матермалов для электролной техници (72) 3.Е. Багура. Т.А. Кречмор, В.И. Луквянова и М.Е. Гелоденко (53) 661.985.532(08.9) (56) Петент США № 385856, кг. 423-43, 1976. Гехмологический регламент М-22.81, Производство меди сернохислой питиодной. Михайложной давод химрежтивов, 1981. (57) Мэобротение относится к способам ечентии сухьфата меди от примосен и может наяти примонение в химпиоской промышлаюниюсти при произлодстве меди гернохис-

Изоборгеные отнисится к очистке сульфита и оди от примерси железа и может макти примецений в кимической примецений и примецений сернокислой пятифит произведстве медми сернокислой пятифий металлургия при произведстве медмог купораса повышений с сіленен чистоты по примеси и слеви и сіленени чистоты по примеси жумета примеси жумета купораса повышений сіленени чистоты по примеси жужелентного женеза путем меси двужелентного женеза путем окислопия вто в трехвалентное інкрекислю окислопия вто в трехвалентное інкрекислю окислопия вто в трехвалентное інкрекислю

2 лой стятиводной реактияных квалификопий и в цватной метамургии при громавидстве техничноского медмого купоросе польщенной степени честочь по примеси жанаез. Цель о изобретения вялистое снижен не потерь суль фата меди и сокращение о гохоро примовожет в при сокращение о гохоро примовожет предов аемом способе, "включающем отого, ботку сунфата меди первинско в этуроров о проставующим честомное и стустовнем про-батила, к истамизацией и отуртовнем про-батила, к истамизацией и отуртовнем тепловаруют выприно риметинфосфоновой колору 3-Т ф. с последующим дебалистием включестве и мессовом соотношения втором в приможения про-истору 3-Т ф. с последующим дебалистием истором в приможения устамизацием отурточного услуга устамизацием отурточного услуга устамизацием отурточного услуганизацием от услуганизацием отурточного услуганизацием от услуганизацием услуганиза

лексородазователем - фтористми натомом - при 60°С, понводацей к переводу грежнолентного желоза и растворимый ксилпост гексваторофирот (III) матрия,
Несмотра но то, что излестивый спосле счестих обстпечением и излестивый спосле счестих обстпечением примети железа, стакже натрих и фтора в матемного растверо. Поотому метому при кристалинацщим меди перемогилом 07-99% голимски железа в патается в маточном граствере. Нахопление железа в маточном ростворо

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

(больше 0.2%) не позволяет использовать от для распеорения исходиять передовательного предуста и содать информация этехнодогический процесс.

Отработанные маточные растепра антводять и примерать и предерать и примерать и предостивного и примерать и предоставления предостивним откративном и предоста и предоста и предоста и предо

 ∞

 ∞

60

Изобретение относится к очистке сульфата меди от примеси железа и может найти применение в химической промышленности при производстве меди сернокислой пятиводной реактивных квалификаций ив цветной металлургии при производстве медного купороса повышенной степени чистоты по примеси железа.

Известно техническое решение, заключающееся в очистке сульфата меди от примеси двухвалентного железа окисления его в трехвалентное путем перекисью водорода С последующей обработкой комплексообразователем фтористым натрием - при 80°C, приводящей к трехвалентного переводу железа растворимый комплекс гексафторферрат (III) натрия.

Несмотря что известный на TO, способ очистки обеспечивает высокое качество продукта, он имеет существенные недостатки, связанные с накоплением примеси железа, а также натрия и фтора в маточном растворе. По этому методу при кристаллизации меди сернокислой 97-98% примеси железа остается в маточном растворе. Накопление железа в маточном растворе

творяют в 380 л маточного раствора, содержащего 0,043 г/л примеси железа, при 80°C. В полученный раствор с плотностью 1,36 г/см3 и рН 2 вводят 0,5 кг перекиси водорода, выдерживают в течение 0,5 ч при непре- рывном перемешивании и нагревании, а затем вводят 7,0 л 5%-ного раствора лотриметилфосфоновой нитри-Выдерживают раствор перемешивании и нагревании в течение 15 после чего вводят 0,35 МИН, активированного угля продолжают перемешивание в течение 1 ч. твор фильтруют осадка нитрилотриметилфосфаната железа с активированным углем. В отфильтрованный очи- щенный раствор меди сернокислой вводят 7,8 кг серной кислоты, охлаждают до 22°C. Охлажденную суспензию подают на центрифугу, где производят отжим кристаллов меди сернокислой. Отжатые кристаллы меди сернокислой высушивают. Выход кристаллов 265 кг. Маточный раствор, содержащий 4 мг/л железа, возвращают в цикл на стадию приготовления исходного раствора, предварительно нейтрализовав.

Последующие примеры проводились аналогично примеру 2. Варьировались следующие параметры: рН процесса, количество вводимого активированного угля.

Данные приведены в таблице.

တ

 ∞

Из приведенных примеров видно, что поставленная цель достигается в случае обработки раствора медного купороса нитри- лотриметилфосфоновой кислотой при рН 1,5-2,0 с последующим введением активи- рованного угля при массовом соотношении

НТФ:активированный уголь 1:(1-2) (примеры 2 и 3).

В случае снижения рН раствора до 1,0 (пример 4), повышения рН раствора больше 2,0 (пример 5), а также при введении активи- рованного угля в количестве меньшем предлагаемого или при полном отсутствии

угля в процессе (примеры 6,8) - ухудшаются показатели качества продукта. В ведение активированного угля в большем количестве нецелесообразно (пример 7).

Таким образом, предлагаемый способ позволяет снизить потери сульфата меди и сократить количество отходов производства при сохранении высокой степени очистки, что обеспечивает создание непрерывного технологического процесса.

Формула изобретения

10

1 .Способ очистки сульфата меди от примеси железа, включающий обработку перекисью водорода,, раствора комплексообразователя, введение кристаллизацию продукта и сушку обличающийся тем, что, с целью снижения целевого продукта сокращения-отходов производства при сохранении высокой степени очистки, в качестве- комплексообразователя используют нитрилотриметилфосфоновую кислоту при рН 1,5-2,0 перед кристаллизацией вводят активированный уголь и отделяют осадок.

2.Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и и с я тем, что комплексообразователь и активированный уголь вводят в массовом соотношении 1:(1-2) соответственно.

```
25
         200
         180
         0,43 0,35
         0,43 0,35
         1:11:1
         1,75 2,0
30
         434,0
         180
         0,34
         0,34
         1:1 1,5
         28
35
         180
         0,35
         0,3-5
         1:1
         1,0
40
         27
         99,4 39,5 99,599,0
         ,0002 0,0002 0,0002 0,002
         ,001 0,001 0,0010,001
         180
         0,35
45
         0,35
         1:1 2,5
         13
         98,0
         800,0
         0,001
50
         0,000$ 0,0005 0,0005 0,0005 0,0005
         0,0030 0,0010 0,0250,0050,001
         0,0005 0,0005 0,0005 0,0005 0,0005
         0,002 0,002-0,0020,002
         0,040,030,050,050,05
55
         180
         0,35
         0,175
         1:0,5
         ,0
60
         9
         9,5
         ,005
         ,001
         ,0005
```

,001

,0005

,002	_	
180		5 1726361 6
0,35		тволяют в 380 в магочного раствора, содор- жащето 0.043 г/л поимеси желава, пря 80°С. В годученный раствор с члотностко 1,36 В случае снижения pH раствора до 1,0
0,975		r/cm² и pH 2 вводят 9,5 кг перекиси водоро- да, выдержизают в течение 0.5 ч при непре- 5 2.0 (пример 5), я тякже при ведении вктипи-
1:2,5 1,75	_	рианом перемешнагнии и награвании, а сробанного улла в кличнестов меньшем пред- лаглем вводит 7.0 и 3 %-ного раствора нитри лаглемов и или под под пом отсутствии утла поредесце (примеры 6.8) — ухуждывотся поке-
22	5	ют раствор при поромешивания и зателикачествопродукув Введение эктири- нагрования в течение 15 мин. после чего 10 розаниего угля в большем количество
99,5 0,0002		должаю) перемешкаяние в теченке 1 ч. Растажим соразом, предлагаемый способ твор фильтруют от осадка позволяет спизить потери сульфата меди и
0,001		нитралотриметилфосфаната жалеа с активи- рованным утлем. В стфильтрованный очи- 15 при сокраненния высохоб степенно очистик, щанным раствор меди серномиллой ведрит что обеспечивал создание непрерывнита
0,0005		7.8 кг серной кислоты, охлаждеют до 20— текнологического процесса. 22°C. Охлаждейную суспенско подают на Формула изобретения
0,001		центрифугу, где производят отжим кристал- лов меди серномислой. Отжатье кристаллы 20 1.Способ очистки сульфета меди от при- меди серномислой высушивают. Выход кри- мети железа, эключающий обработку рас-
180 . 0,35 Не ввод.	10	сталлов 265 кг. Маточный увствор, слдержа- щий 4 мг/л железэ, возорощают в цыка на комплексопорователя, кристеллизопию
2,0	10	предзаригально неотрализовав. 25 тем, что, с целью снижения потерь целевого последующие примеры проводились продук в и сокращения отходов производ-
24		аналогино примеру 2. Варыкравались дле- дующие параматы»: рН процесса, количест- во яводимого активированного утля. ства при кожла чении высокой степени очи- стки, в качестве, комплексообразователь- используют нитрилотримотиифосфонструю
99,0 0,006		Двинме приводены в тяблице. 30 кистоту пои pt- = 1,5=2,0 перед крикталли- Из приведенных примеров пидно, что зяцией писдат активированный уголь и от-
0,001		работки раствора медноте куппроса нитри- лотриметилфосфонцеой кислогой при рН 2. Способ по л.1. о т л и ч а ю щ и й с я пом что комплексообразователь и акзиви-
0,0005		1,5-2,0 с последующим введением эктиви- 35 пованным уголь вводят в массовом соотно раванного угля при мессовом соотношении 1 (1-2) соответственно.
0,007	<i>15</i>	-10
200т3ОО	,-	10
0,0005 0,0005 0,002		. 45
200-300		
Соотв.ГОСТу		. 50
99,593,0		•
0,0020,004	20	55 _
0,0010,004		
0,00050,0005		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
0,0010,005		
0,00050,001		
0,002Не лим.	25	
0,05	25	7 1726381 g
0,05		3 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0,05		TO LETTING Concepts See April 1997 April 19
0,1		each fir a rissipper
		браниятын желымг элиммере утт. т а.ы а. а.ы а.ы а.ы а.ы а.ы а.ы а.ы а.ы
*		117 (4) 120 (1445) 118,5 1.5 (14) 2,5 (2,0 (14)) 2,5
5 17263	81 6	23 37 13 34 33 28 202-5310
творяют в 380 л маточного раствора, содер-	•	91.5 99.0 10.0 94.5 95.5 99.1 0001.7017, 99.5 51.3
жащего 0,043 г/л примеси железа, при 80°C.	НТФ:активированный уголь = $1:(1-2)$ (гмеры 2 и 3).	£,101 3 03. 1,091 3,0(1 0,331 2,001 -1-
В полученный раствор с плотностью 1,36 г/см ³ и рН 2 вводят 0,5 кг перекиси водоро-	В случае снижения рН раствора до (пример 4), повышения рН раствора болг	1,0 5 0,000 0,2005 0,000 2,0015 3,0325 0,7507 0,7805 1,4385 6,007 0,200 0,4035 0,403 0,301 0,301 0,007 0,401 0,305
да, выдерживают в течение 0,5 ч при непре- 5 рывном перемешивании и нагревании, а	2.0 (пример 5), а также при введении актированного угля в количестве меньшем пр	ABIA 0,3005 0,0035 E,0305 2,0002 0,1437 3,0003 - 0,4005 1,001
затем вводят 7.0 л 5%-ного раствора нитри- лотриметилфосфоновой кислоты. Выдержива-	лагаемого или при полном отсутствии уг.	ЛЯВ 0,45 0,65 3,05 0,65 0,05 0,06 c- 0,35 0,4
ют раствор при перемешивании и	процессе (примеры 6.8) — ухудшаются по затели качества продукта. Введение акти	4B <i>i</i> 3~
нагревании в течение 15 мин, после чего 10 вводят 0.35 кг активированного угля и про-	рованного угля в большем количес нецелесообразно (пример 7).	TB0 . 35

должают перемешивание в течение 1 ч. Раствор фильтруют от осадка позволяет снизить потери сульфата меди и сократить количество отходов производства рованным углем. В отфильтрованный очищенный раствор меди сернокислой вводят 7.8 кг серной кислоты, охлаждают до 20-22°C. Охлажденную суспензию подают на центрифугу, где производят отжим кристаллов меди сернокислой. Отжатые кристаллы 20 меди сернокислой высушивают. Выход кристаллов 265 кг. Маточный раствор, содержащий 4 мг/л железа, возвращают в цикл на стадию приготовления исходного раствора, предварительно нейтрализовав.

Последующие примеры проводились аналогично примеру 2. Варьировались следующие параметры: pH процесса, количество вводимого активированного угля.

Данные приведены в таблице. Из приведенных примеров видно, что поставленная цель достигается в случае обработки раствора медного купороса нитрилотриметилфосфоновой кислотой при рН

Таким образом, предлагаемый способ что обеспечивает создание непрерывного технологического процесса.

Формула изобретения

1.Способ очистки сульфата меди от примеси железа, включающий обработку раствора перекисью водорода, введение комплексообразователя, кристаллизацию продукта и сушку его, отличающийся тем, что, с целью снижения потерь целевого продукта и сокращения отходов производства при сохранении высокой степени очистки, в качестве комплексообразователя используют нитрилотриметилфосфоновую кислоту при pH = 1,5-2,0 перед кристаллизацией вводят активированный уголь и от-

деляют осадок. 2.Способ по п.1, отличающийся тем, что комплексообразователь и активи-1,5-2,0 с последующим введением активи-рованного угля при массовом соотношении пованного угля пованного

Корректор О.Кундрик э-издательский комбинат "Патант", г. Ужгород, ул.Гагарина, 131

-6-

40

DERWENT-ACC-NO: 1993-107678

DERWENT-WEEK: 199313

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Removing iron admixtures from

copper sulphate soln. using

peroxide and nitrilo-tri:methyl phosphonic acid complexing agent with recycle of liquor to reduce

waste

INVENTOR: BATURA Z E; KRECHMER G A ; LUKYANOVA V

Ι

PATENT-ASSIGNEE: CHEM REAGENTS & PURE MATERIALS

INST[CHRER]

PRIORITY-DATA: 1989SU-4775983 (October 23, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

SU 1726381 Al April 15, 1992 RU

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-	APPL-NO	APPL-DATE
	DESCRIPTOR		
SU	N/A	1989SU-	October
1726381A1		4775983	23, 1989

INT-CL-CURRENT:

TYPE IPC DATE

CIPS C01G3/10 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: SU 1726381 A1

BASIC-ABSTRACT:

A soln. of copper sulphate contg. 0.03% Fe is treated with hydrogen peroxide in the presence of a complexing agent of nitrilotrimethyl phosphonic acid as a 5% soln. at pH 1.5-2 and a temp. of 80 deg.C. The mixt. is treated with active carbon for 1 hr. in the ratio of complex to carbon of 1:(1-2), the residue is sepd., the liquor acidified with sulphuric acid and the product crystallised out. The mother liquor, contg. about 4 mg/l Fe, is recycled.

USE/ADVANTAGE - To remove iron admixtures from copper sulphate soln. The process can be operated continuously at a high degree of purificn., giving product with Fe content of 0.001-0.005% at reduced losses of copper sulphate, and the amount of waste is reduced owing to recycle of mother liquor. The method can be used in chemical industry to prepare copper sulphate pentahydrate used as a chemical reagent, or non-ferrous metallurgy for prepn. of high-purity copper sulphate. Bul.14/15.4.9

TITLE-TERMS: REMOVE IRON ADMIXED COPPER SULPHATE
SOLUTION PEROXIDE NITRILO TRI METHYL
PHOSPHONIC ACID COMPLEX AGENT
RECYCLE LIQUOR REDUCE WASTE

DERWENT-CLASS: E11 E32 M25

CPI-CODES: E11-Q01; E35-A; M25-G08;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code A429 A940 C108

C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M720 N163 N513 Q469 Specific Compounds R01759

Registry Numbers 74

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1759P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1993-047696